

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-250120

(43)Date of publication of application : 27.09.1996

---

(51)Int.Cl.

H01M 4/58

H01M 4/02

H01M 10/40

---

(21)Application number : 07-078296

(71)Applicant : SANYO ELECTRIC CO LTD

(22)Date of filing : 08.03.1995

(72)Inventor : UEHARA MAYUMI

SHOJI YOSHIHIRO

YAMAZAKI MIKIYA

NISHIO KOJI

SAITO TOSHIHIKO

---

### (54) LITHIUM SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a lithium secondary battery having an increased charge/ discharge cycle characteristic.

CONSTITUTION: This lithium secondary battery is provided with a positive electrode wherein a lithium-'transition metals' composite oxide is adopted as positive electrode active material, a negative electrode, and a nonaqueous electrolyte containing an organic solvent. The lithium-'transition metals' composite oxide has the sulfide of B, Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Zr, Nb, Ru, Ag, Ta, Bi, In, Mo, or W, and a coating composed of selenide or telluride. Since the lithium-'transition metals' composite oxide, having a coating composed of specific chalcogenide on a particle surface, is used as positive electrode active material; the decomposition of the organic solvent is difficult to occur on the positive electrode side at the time of a charge/discharge cycle.

---

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 14.03.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 25.02.2003

[Kind of final disposal of application other than

the examiner's decision of rejection or  
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-250120

(43) 公開日 平成8年(1996)9月27日

(51) Int. Cl. <sup>4</sup>	識別記号	片内整理番号	P I	技術表示箇所
H 0 1 M 4/58			H 0 1 M 4/58	
4/02			4/02	C
10/40			10/40	Z

審査請求 未請求 請求項の数4 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平7-78296

(22) 出願日 平成7年(1995)3月8日

(71) 出願人 000001899

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(72) 発明者 上塚 真弓

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三

洋電機株式会社内

(72) 発明者 小路 典浩

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三

洋電機株式会社内

(72) 発明者 山崎 幹也

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三

洋電機株式会社内

(74) 代理人 弁理士 松尾 智弘

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池

(57) 【要約】

【構成】リチウム-遷移金属複合酸化物を正極活物質とする正極と、負極と、有機溶媒を含有する非水電解質とを備えるリチウム二次電池であって、前記リチウム-遷移金属複合酸化物が、粒子表面に、B、Na、Mg、Al、Si、K、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Zr、Nb、Ru、Ag、Ta、Bi、In、Mo又はWの硫化物、セレン化物又はテルル化物からなる被膜を有している。

【効果】特定のカルコゲン化物からなる被膜を粒子表面に有するリチウム-遷移金属複合酸化物が正極活物質として使用されているので、充放電サイクル時に正極側で有機溶媒の分解が起こりにくい。このため、本発明電池は充放電サイクル特性に優れる。

(2)

特開平8-250120

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】リチウム-遷移金属複合酸化物を正極物質とする正極と、負極と、有機溶媒を含有する非水電解質とを備えるリチウム二次電池であって、前記リチウム-遷移金属複合酸化物が、粒子表面に、B、Na、Mg、Al、Si、K、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Zr、Nb、Ru、Ag、Ta、Bi、In、Mo又はWの硫化物、セレン化物又はテルル化物からなる被膜を有していることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項2】前記リチウム-遷移金属複合酸化物が、一般式 $Li_xNi_yCo_zM_{1-x-y-z}O_2$ （式中、MはB、Na、Mg、Al、Si、K、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Cu、Zn、Ga、Ge、Zr、Nb、Ru、Ag、Ta、Bi、In、Mo及びWよりなる群から選ばれた少なくとも一種の元素、 $0 < x < 1$ 、 $3 \cdot 0 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq z \leq 1$ 、 $0 \cdot 5 \leq y + z \leq 1$ 、 $1 \cdot 8 \leq a \leq 2$ 、2である）で表される請求項1記載のリチウム二次電池。

【請求項3】前記被膜が $TiS_2$ 、 $MoS_2$ 又はこれらの混合物からなる請求項1記載のリチウム二次電池。

【請求項4】前記硫化物、前記セレン化物又は前記テルル化物の前記リチウム-遷移金属複合酸化物に対する割合が0・1～20モル％である請求項1記載のリチウム二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、リチウム二次電池に係わり、詳しくは充放電サイクル特性に優れたリチウム二次電池を提供することを目的とした、正極物質の改良に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】近年、リチウム二次電池が、水の分解電圧を考慮する必要がなく、正極物質を適宜選定することにより高電圧化を達成することが可能であることから、注目されつつある。

【0003】この種の電池の代表的な正極物質としては、容易に作製することができるとともに、容量が大きいことから、 $LiNiO_2$ 、 $LiCoO_2$ 、 $LiMnO_2$ などのリチウム-遷移金属複合酸化物が主に使用されている。

【0004】しかしながら、リチウム-遷移金属複合酸化物を正極物質として使用したリチウム二次電池には、充放電サイクル特性が未だ実用上充分満足の行く程度のものではないという問題がある。これは、リチウム-遷移金属複合酸化物の粒子表面に存在する高活性な部分で、非水電解液（有機溶媒）が分解することによるものである。

【0005】本発明は、かかる事情に鑑みなされたものであって、その目的とするところは、リチウム-遷移金

2

属複合酸化物の粒子表面の活性を低減させることにより正極側での有機溶媒の分解を抑制し、もって充放電サイクル特性に優れたリチウム二次電池を提供するにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するための本発明に係るリチウム二次電池（本発明電池）は、リチウム-遷移金属複合酸化物を正極物質とする正極と、負極と、有機溶媒を含有する非水電解質とを備えるリチウム二次電池であって、前記リチウム-遷移金属複合酸化物が、粒子表面に、B、Na、Mg、Al、Si、K、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Zr、Nb、Ru、Ag、Ta、Bi、In、Mo又はWの硫化物、セレン化物又はテルル化物からなる被膜を有している。

【0007】上記被膜としては、充放電サイクル特性に特に優れた電池を得る上で、 $TiS_2$ 、 $MoS_2$ 又はこれらの混合物からなる被膜が特に好ましい。

【0008】上記リチウム-遷移金属複合酸化物の代表的なものとしては、 $LiMn_2O_4$ 、 $LiMnO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiCoO_2$ 、 $LiNi_{1-x}Co_xO_2$ が挙げられる。充放電サイクル特性に特に優れたリチウム二次電池を得る上で、一般式 $Li_xNi_yCo_zM_{1-x-y-z}O_2$ （式中、MはB、Na、Mg、Al、Si、K、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Cu、Zn、Ga、Ge、Zr、Nb、Ru、Ag、Ta、Bi、In、Mo及びWよりなる群から選ばれた少なくとも一種の元素、 $0 < x < 1$ 、 $3 \cdot 0 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq z \leq 1$ 、 $0 \cdot 5 \leq y + z \leq 1$ 、 $1 \cdot 8 \leq a \leq 2$ 、2である）で表されるリチウム-遷移金属複合酸化物が特に好ましい。

【0009】上記硫化物、上記セレン化物又は上記テルル化物の上記リチウム-遷移金属複合酸化物に対する好適な割合は0・1～20モル％である。同割合が0・1モル％未満の場合は充放電サイクル特性が十分に改善されず、一方同割合が20モル％を越えた場合は放電容量が低下する。

【0010】本発明における硫化物、セレン化物又はテルル化物からなる被膜を粒子表面に有するリチウム-遷移金属複合酸化物は、例えばリチウム-遷移金属複合酸化物とB、Na、Mg等の特定の元素の硫化物、セレン化物又はテルル化物との所定割合の混合物を所定の温度（通常、 $400 \sim 800^\circ C$ ）で10～20時間程度熱処理する固相法により容易に得ることができる。

【0011】本発明の特徴は、正極物質として、リチウム-遷移金属複合酸化物の粒子表面に特定の硫化物、セレン化物又はテルル化物からなる被膜を形成したものを使用した点にある。それゆえ、負極材料、有機溶媒を含有する非水電解質など、電池を構成する他の部材については、従来リチウム二次電池用として提案され、或いは実用されている種々の材料を特に制限なく用いること

(3)

特開平8-250120

3

4

が可能である。

【0012】例えば、負極材料としては、リチウムイオンを電気化学的に吸蔵及び放出することが可能な物質又は金属リチウムを使用することができる。リチウムイオンを電気化学的に吸蔵及び放出することが可能な物質としては、黒鉛、コークス、有機物焼成体等の炭素材料、 $\text{LiNb}$ 、 $\text{O}$ 、等の金属酸化物及びリチウム合金（リチウム-アルミニウム合金、リチウム-鉛合金、リチウム-錫合金）が例示される。

【0013】また、非水電解質の有機溶媒としては、エチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、プロピレンカーボネートなどの高誘電率溶媒や、これらとジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、エトキシメトキシエタンなどの低沸点溶媒との混合溶媒が、同溶質としては、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、が、それぞれ例示される。なお、本発明における有機溶媒を含有する非水電解質には、ゲル状固体電解質（擬似固体電解質）も含まれる。

【0014】

【作用】正極活物質としてのリチウム-遷移金属複合酸化物の粒子表面に特定のカルコゲン化合物からなる被膜が形成されてその表面活性が低減されているので、充放電サイクル時の正極側での有機溶媒（非水電解液中の有機溶媒又はゲル状固体電解質中の有機溶媒）の分解が起こりにくくなる。

【0015】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明は下記実施例に何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能なものである。

【0016】（実施例1）扁平型のリチウム二次電池（本発明電池）を組み立てた。

【0017】〔正極〕 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ と $\text{MnO}_2$ とをモル比1:4で乳鉢にて混合し、乾燥空気雰囲気下にて750°Cで20時間熱処理し、石川式らいかい乳鉢にて粉碎して、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ （正極活物質）を得た。

【0018】次いで、この $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、100モル部と $\text{TiSe}_2$ 、10モル部とを混合し、650°Cで10時間熱処理して $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ の粒子表面に $\text{TiSe}_2$ の被膜を形成し、正極活物質を作製した。 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ の粒子表面に被膜が形成されたことは、X線光電子分光法（X-ray Photoelectron Spectroscopy）により確認した（以下の被膜についても同じ方法により確認した。）。

【0019】この正極活物質と、導電剤としてのアセチレンブラックと、結着剤としてのポリフッ化ビニリデンとを、重量比90:6:4で混合して正極合剤を調製し、この正極合剤を2トン/cm<sup>2</sup>の成型圧で直径20

mmの円盤状に加圧成型した後、250°Cで2時間熱処理して正極を作製した。

【0020】〔負極〕所定の厚みを有する金属リチウム圧延板を直径20mmの円盤状に打ち抜いて負極を作製した。

【0021】〔非水電解液〕プロピレンカーボネートと1, 2-ジメトキシエタンとの体積比1:1の混合溶媒に、過塩素酸リチウムを1M（モル/リットル）の割合で溶かして非水電解液を調製した。

【0022】〔電池の組立〕以上の正極、負極及び非水電解液を用いて扁平型の本発明電池BA1を組み立てた（電池寸法：直径24.0mm、厚さ3.0mm）。なお、セパレータとしては、ポリプロピレン製の微多孔膜を使用し、これに先の非水電解液を含浸させた。

【0023】図1は、作製した本発明電池BA1を模式的に示す断面図であり、図示の本発明電池BA1は、正極1、負極2、これら両電極1、2を互いに離間するセパレータ3、正極缶4、負極缶5、正極集電体6、負極集電体7及びポリプロピレン製の絶縁パッキング8などからなる。

【0024】正極1及び負極2は、非水電解液を含浸したセパレータ3を介して対向して正負極缶4、5が形成する電池ケース内に収納されており、正極1は正極集電体6を介して正極缶4に、又負極2は負極集電体7を介して負極缶5に接続され、電池内部に生じた化学エネルギーを正極缶4及び負極缶5の両端子から電気エネルギーとして外部へ取り出し得ようになっている。

【0025】（実施例2） $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、モル部と $\text{TiTe}_2$ 、10モル部とを混合し、650°Cで10時間熱処理して $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ の粒子表面に $\text{TiTe}_2$ 被膜を形成し、正極活物質を作製した。この正極活物質を使用したこと以外は実施例1と同様にして、本発明電池BA2を組み立てた。

【0026】（実施例3） $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、100モル部と $\text{TiS}_2$ 、10モル部とを混合し、650°Cで10時間熱処理して $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ の粒子表面に $\text{TiS}_2$ 被膜を形成し、正極活物質を作製した。この正極活物質を使用したこと以外は実施例1と同様にして、本発明電池BA3を組み立てた。

【0027】（実施例4） $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、100モル部と $\text{MoS}_2$ 、10モル部とを混合し、650°Cで10時間熱処理して $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ の粒子表面に $\text{MoS}_2$ 被膜を形成し、正極活物質を作製した。この正極活物質を使用したこと以外は実施例1と同様にして、本発明電池BA4を組み立てた。

【0028】（実施例5） $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、100モル部と $\text{MoS}_2$ 、5モル部と $\text{TiS}_2$ 、5モル部とを混合し、650°Cで10時間熱処理して $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ の粒子表面に $\text{MoS}_2$ と $\text{TiS}_2$ とからなる被膜を形成し、正極活物質を作製した。この正極活物質を使用したこと以外

(4)

特開平8-250120

5

6

は実施例1と同様にして、本発明電池BA5を組み立てた。

【0029】(実施例6)  $\text{LiOH}$  と  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  と  $\text{Co}(\text{OH})_2$  とをモル比2:1:1で乳鉢にて混合し、乾燥空気雰囲気下にて750°Cで20時間熱処理し、石川式らいかい乳鉢にて粉砕して、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$  (正極活物質)を得た。

【0030】次いで、この $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$  100モル部と $\text{TiSe}_2$  10モル部とを混合し、650°Cで10時間熱処理して $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$  の粒子表面に $\text{TiSe}_2$  の被膜を形成し、正極活物質を作製した。この正極活物質を使用したこと以外は実施例1と同様にして、本発明電池BA6を組み立てた。

【0031】(実施例7)  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$  100モル部と $\text{TiTe}_2$  10モル部とを混合し、650°Cで10時間熱処理して $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$  の粒子表面に $\text{TiTe}_2$  の被膜を形成し、正極活物質を作製した。この正極活物質を使用したこと以外は実施例1と同様にして、本発明電池BA7を組み立てた。

【0032】(実施例8)  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$  100モル部と $\text{TiS}_2$  10モル部とを混合し、650°Cで10時間熱処理して $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$  の粒子表面に $\text{TiS}_2$  の被膜を形成し、正極活物質を作製した。この正極活物質を使用したこと以外は実施例1と同様にして、本発明電池BA8を組み立てた。

【0033】(実施例9)  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$  100モル部と $\text{MoS}_2$  10モル部とを混合し、650°Cで10時間熱処理して $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$  の粒\*

\*子表面に $\text{TiSe}_2$  の被膜を形成し、正極活物質を作製した。この正極活物質を使用したこと以外は実施例1と同様にして、本発明電池BA9を組み立てた。

【0034】(実施例10)  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$  100モル部と $\text{TiS}_2$  5モル部と $\text{MoS}_2$  5モル部とを混合し、650°Cで10時間熱処理して $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$  の粒子表面に $\text{TiSe}_2$  と $\text{MoS}_2$  とからなる被膜を形成し、正極活物質を作製した。この正極活物質を使用したこと以外は実施例1と同様にして、本発明電池BA10を組み立てた。

【0035】(比較例1) 正極活物質として $\text{LiMnO}_2$  を用いたこと以外は実施例1と同様にして、比較電池BC1を組み立てた。

【0036】(比較例2) 正極活物質として $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$  を用いたこと以外は実施例1と同様にして、比較電池BC2を組み立てた。

【0037】(充放電サイクル試験) 本発明電池BA1~BA10及び比較電池BC1、2について、充電電流密度1mA/cm<sup>2</sup>で4.3Vまで充電した後、放電電流密度3mA/cm<sup>2</sup>で2.5Vまで放電する工程を1サイクルとする充放電サイクル試験を行い、1サイクル目の放電容量に対する150サイクル目の放電容量の容量劣化率(容量劣化率(%)) = {(1サイクル目の放電容量 - 150サイクル目の放電容量) / 1サイクル目の放電容量} × 100を求めた。結果を表1に示す。

【0038】

【表1】

電池	正極活物質	被膜	容量劣化率(%)
BA1	$\text{LiMnO}_2$	$\text{TiSe}_2$	22
BA2	$\text{LiMnO}_2$	$\text{TiTe}_2$	21
BA3	$\text{LiMnO}_2$	$\text{TiS}_2$	15
BA4	$\text{LiMnO}_2$	$\text{MoS}_2$	13
BA5	$\text{LiMnO}_2$	$\text{TiS}_2, \text{MoS}_2$	14
BA6	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$	$\text{TiSe}_2$	20
BA7	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$	$\text{TiTe}_2$	19
BA8	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$	$\text{TiS}_2$	5
BA9	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$	$\text{MoS}_2$	8
BA10	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$	$\text{TiS}_2, \text{MoS}_2$	4
BC1	$\text{LiMnO}_2$	なし	30
BC2	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$	なし	30

【0039】表1より、粒子表面に特定の被膜を有するリチウム-遷移金属複合酸化物を正極活物質として用いた本発明電池BA1~BA10は、粒子表面に被膜を有しないリチウム-遷移金属複合酸化物を正極活物質として用いた比較電池BC1、BC2に比べて、容量劣化率が小さいことが分かる。また、被膜形成材料が同じ場合、リチウム-遷移金属複合酸化物として $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ を使用した電池の容量劣化率が特に小さいことから、 $\text{Li}-\text{Ni}-\text{Co}$ 系複合酸化物が特に好ましいことが分かる。

【0040】(実施例11)  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$

100モル部と $\text{TiS}_2$  0.05モル部とを混合し、650°Cで10時間熱処理して $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$  の粒子表面に $\text{TiS}_2$  の被膜を形成し、正極活物質を作製した。この正極活物質を使用したこと以外は実施例1と同様にして、本発明電池BA11を組み立てた。

【0041】(実施例12)  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$  100モル部と $\text{TiS}_2$  0.1モル部とを混合し、650°Cで10時間熱処理して $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$  の粒子表面に $\text{TiS}_2$  の被膜を形成し、正極活物質を作製した。この正極活物質を使用したこと以外は実施例1と同様にして、本発明電池BA12を組み立てた。

(5)

特開平8-250120

7

【0042】(実施例13)  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$  100モル部と $\text{TiS}_2$  2モル部とを混合し、650°Cで10時間熱処理して $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ の粒子表面に $\text{TiS}_2$ の被膜を形成し、正極活物質を作製した。この正極活物質を使用したこと以外は実施例1と同様にして、本発明電池BA13を組み立てた。

【0043】(実施例14)  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$  100モル部と $\text{TiS}_2$  20モル部とを混合し、650°Cで10時間熱処理して $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ の粒子表面に $\text{TiS}_2$ の被膜を形成し、正極活物質を作製した。この正極活物質を使用したこと以外は実施例1と同様にして、本発明電池BA14を組み立てた。

【0044】(実施例15)  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$  100モル部と $\text{TiS}_2$  22モル部とを混合し、650°Cで10時間熱処理して $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ の粒子表面に $\text{TiS}_2$ の被膜を形成し、正極活物質を作製した。この正極活物質を使用したこと以外は実施例1と同様にして、本発明電池BA15を組み立てた。

【0045】(実施例16)  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  100モル部と $\text{MoS}_2$  0.05モル部とを混合し、650°Cで10時間熱処理して $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ の粒子表面に $\text{MoS}_2$ の被膜を形成し、正極活物質を作製した。この正極活物質を使用したこと以外は実施例1と同様にして、本発明電池BA16を組み立てた。

【0046】(実施例17)  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  100モル部と $\text{MoS}_2$  0.1モル部とを混合し、650°Cで10時間熱処理して $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ の粒子表面に $\text{MoS}_2$  \*

8

\*の被膜を形成し、正極活物質を作製した。この正極活物質を使用したこと以外は実施例1と同様にして、本発明電池BA17を組み立てた。

【0047】(実施例18)  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  100モル部と $\text{MoS}_2$  2モル部とを混合し、650°Cで10時間熱処理して $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ の粒子表面に $\text{MoS}_2$ の被膜を形成し、正極活物質を作製した。この正極活物質を使用したこと以外は実施例1と同様にして、本発明電池BA18を組み立てた。

【0048】(実施例19)  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  100モル部と $\text{MoS}_2$  20モル部とを混合し、650°Cで10時間熱処理して $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ の粒子表面に $\text{MoS}_2$ の被膜を形成し、正極活物質を作製した。この正極活物質を使用したこと以外は実施例1と同様にして、本発明電池BA19を組み立てた。

【0049】(実施例20)  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  100モル部と $\text{MoS}_2$  22モル部とを混合し、650°Cで10時間熱処理して $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ の粒子表面に $\text{MoS}_2$ の被膜を形成し、正極活物質を作製した。この正極活物質を使用したこと以外は実施例1と同様にして、本発明電池BA20を組み立てた。

【0050】〔充放電サイクル試験〕本発明電池BA11～BA20について先と同じ条件の充放電サイクル試験を行い、各電池の容量劣化率を求めた。結果を表2に示す。

【0051】

【表2】

電池	正極活物質	被膜	被膜量 (モル%)	容量劣化率 (%)
BA11	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$	$\text{TiS}_2$	0.05	2.5
BA12	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$	$\text{TiS}_2$	0.1	5
BA13	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$	$\text{TiS}_2$	2	3
BA14	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$	$\text{TiS}_2$	20	5
BA15	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$	$\text{TiS}_2$	22	2.5
BA16	$\text{LiMn}_2\text{O}_4$	$\text{MoS}_2$	0.05	2.8
BA17	$\text{LiMn}_2\text{O}_4$	$\text{MoS}_2$	0.1	1.5
BA18	$\text{LiMn}_2\text{O}_4$	$\text{MoS}_2$	2	1.4
BA19	$\text{LiMn}_2\text{O}_4$	$\text{MoS}_2$	20	1.5
BA20	$\text{LiMn}_2\text{O}_4$	$\text{MoS}_2$	22	2.8

【0052】表2に示すように、本発明電池BA11～BA15のうちBA12～BA14の容量劣化率が5%以下と特に小さく、また本発明電池BA16～BA20のうちBA17～BA19の容量劣化率が1.5%以下と特に小さい。このことから、リチウム-遷移金属複合酸化物に対する硫化合物、セレン化合物又はテルル化合物の割合(平均被覆率)は0.1～20モル%の範囲が好ましいことが分かる。

【0053】(実施例21～46)  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$  100モル部と表3に示す種々の硫化物10モル部とを混合し、650°Cで10時間熱処理して $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ の粒子表面にそれらの各硫化物が

なる被膜を形成し、正極活物質を作製した。これらの各正極活物質を使用したこと以外は実施例1と同様にして、本発明電池BA21～46を組み立てた。

【0054】〔充放電サイクル試験〕本発明電池BA21～BA46について先と同じ条件の充放電サイクル試験を行い、各電池の容量劣化率を求めた。結果を表3に示す。なお、表3中には、本発明電池BA8、BA9の容量劣化率も表1より転記して示してある。

【0055】

【表3】

9

電池	被膜	容量劣化率 (%)
BA21	B <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	2.0
BA22	Na <sub>2</sub> S	2.1
BA23	K <sub>2</sub> S	2.0
BA24	Al <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	2.0
BA25	SiS <sub>2</sub>	1.9
BA26	K <sub>2</sub> S	1.8
BA27	CaS	1.9
BA28	Sc <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	2.1
BA8	TiS <sub>2</sub>	5
BA29	V <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	1.9
BA30	Cr <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	2.0
BA31	MnS	1.8
BA32	Fe <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	1.8
BA33	CoS	2.1
BA34	NiS	2.0
BA35	Cu <sub>2</sub> S	2.0
BA36	ZnS	2.1
BA37	Ga <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	1.9
BA38	GeS <sub>2</sub>	1.9
BA39	ZrS <sub>2</sub>	2.0
BA40	NbS <sub>2</sub>	2.0
BA41	RuS <sub>2</sub>	1.8
BA42	Ag <sub>2</sub> S	2.1
BA43	Ta <sub>2</sub> S <sub>5</sub>	1.8
BA44	Pb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	1.8
BA45	In <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	2.0
BA9	MoS <sub>2</sub>	3
BA46	WS <sub>2</sub>	1.9

(6)

特開平8-250120

10

\*【0056】表3に示すように、本発明電池のうちでもBA8、BA9の容量劣化率が5%以下と特に小さい。このこと、及び、表1に示すように本発明電池BA10の容量劣化率が4%と小さいことから、被膜形成材料としてはTiS<sub>2</sub>、MoS<sub>2</sub>又はこれらの混合物が特に好ましいことが分かる。

【0057】

【発明の効果】特定のカルコゲン化物からなる被膜を粒子表面に有するリチウム-遷移金属複合酸化物が正極活物質として使用されているので、充放電サイクル時に正極側で有機溶媒の分解が起こりにくい。このため、本発明電池は充放電サイクル特性に優れる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例で組み立てた扁平型のリチウム二次電池（本発明電池）の断面図である。

【符号の説明】

BA1 扁平型のリチウム二次電池（本発明電池）

1 正極

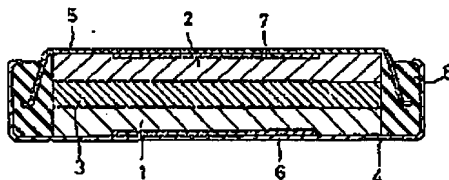
2 負極

20 3 セパレータ

\*

【図1】

BA1



フロントページの続き

(72)発明者 西尾 晃治

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
洋電機株式会社内

(72)発明者 斎藤 俊彦

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
洋電機株式会社内



\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The positive electrode which uses a lithium-transition-metals multiple oxide as positive active material, and a negative electrode, It is a lithium secondary battery equipped with the nonaqueous electrolyte containing an organic solvent. Said lithium-transition-metals multiple oxide on a particle front face B, Na, Mg, The lithium secondary battery characterized by having the coat which consists of aluminum, Si, K, calcium, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, nickel, Cu, Zn, Ga, germanium, Zr, Nb, Ru, Ag, Ta, Bi, In, Mo or the sulfide of W, a selenide, or a telluride.

[Claim 2] Said lithium-transition-metals multiple oxide is general formula  $\text{LiX Niy Coz M1-y-z Oa}$  (among a formula). M B, Na, Mg, aluminum, Si, K, calcium, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, Ga, germanium, Zr, Nb, Ru, Ag, Ta, at least a kind of element chosen from the group which consists of Bi, In, Mo, and W,  $0 < x < 1.3$ ,  $0 \leq y \leq 1$ ,  $0 \leq z \leq 1$ ,  $0.5 \leq y+z \leq 1$ , and  $1.8 \leq a \leq 2.2$  -- it is -- the lithium secondary battery according to claim 1 with which it is expressed.

[Claim 3] Said coat is  $\text{TiS}_2$  and  $\text{MoS}_2$ . Or lithium secondary battery according to claim 1 which consists of such mixture.

[Claim 4] The lithium secondary battery according to claim 1 whose percentage to said lithium-transition-metals multiple oxide of said sulfide, said selenide, or said telluride is 0.1-20-mol %.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

## [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to amelioration of the positive active material aiming at offering the lithium secondary battery excellent in the charge-and-discharge cycle property in detail with respect to a lithium secondary battery.

[0002]

[Description of the Prior Art] When a lithium secondary battery does not need to take the decomposition voltage of water into consideration and selects positive active material suitably in recent years, it is observed from it being possible to attain high-voltage-ization.

[0003] Since capacity is large as typical positive active material of this kind of cell while it is easily producible, lithium-transition-metals multiple oxides, such as  $\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{LiCoO}_2$ , and  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , are mainly used.

[0004] However, there is a problem that it is not that whose charge-and-discharge cycle property is extent to which satisfaction goes enough [ yet practically. ] in the lithium secondary battery which used the lithium-transition-metals multiple oxide as positive active material. this exists in the particle front face of a lithium-transition-metals multiple oxide -- high -- it is an activity part and is because nonaqueous electrolyte (organic solvent) decomposes.

[0005] This invention is made in view of this situation, and the place made into the purpose is by reducing the activity on the front face of a particle of a lithium-transition-metals multiple oxide to offer the lithium secondary battery which controlled and had disassembly of the organic solvent by the side of a positive electrode, and was excellent in the charge-and-discharge cycle property.

[0006]

[Means for Solving the Problem] The lithium secondary battery (this invention cell) concerning this invention for attaining the above-mentioned purpose The positive electrode which uses a lithium-transition-metals multiple oxide as positive active material, and a negative electrode, It is a lithium secondary battery equipped with the nonaqueous electrolyte containing an organic solvent. Said lithium-transition-metals multiple oxide on a particle front face B, Na, Mg, It comes to have the coat which consists of aluminum, Si, K, calcium, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, nickel, Cu, Zn, Ga, germanium, Zr, Nb, Ru, Ag, Ta, Bi, In, Mo or the sulfide of W, a selenide, or a telluride.

[0007] When obtaining the cell excellent in the charge-and-discharge cycle property especially as the above-mentioned coat, they are  $\text{TiS}_2$  and  $\text{MoS}_2$ . Or especially the coat that consists of such mixture is desirable.

[0008] As a typical thing of the above-mentioned lithium-transition-metals multiple oxide, they are  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiMnO}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{LiCoO}_2$ , and  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ . It is mentioned. When obtaining the lithium secondary battery excellent in especially the charge-and-discharge cycle property, it is general formula  $\text{LiX Niy Coz M1-y-z Oa}$  (among a formula). M B, Na, Mg, aluminum, Si, K, calcium, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, Ga, germanium, Zr, Nb, Ru, Ag, Ta, at least a kind of element chosen from the group which consists of Bi, In, Mo, and W,  $0 < x < 1.3$ ,  $0 < y < 1$ ,  $0 < z < 1$ ,  $0.5 < y+z < 1$ , and

1.8≤a≤2.2 -- it is -- especially the lithium-transition-metals multiple oxide expressed is desirable.

[0009] The suitable percentage to the above-mentioned lithium-transition-metals multiple oxide of the above-mentioned sulfide, the above-mentioned selenide, or the above-mentioned telluride is 0.1-20-mol %. When this rate is less than [ 0.1 mol % ], a charge-and-discharge cycle property is not fully improved, but when this rate exceeds 20-mol % on the other hand, discharge capacity falls.

[0010] The lithium-transition-metals multiple oxide which has the coat which consists of the sulfide in this invention, a selenide, or a telluride on a particle front face can be easily obtained by the solid phase technique which heat-treats the mixture of a predetermined rate with the sulfide of specific elements, such as for example, a lithium-transition-metals multiple oxide, and B, Na, Mg, a selenide, or a telluride at predetermined temperature (usually 400-800-degreeC) for about 10 to 20 hours.

[0011] The description of this invention is that it used what formed in the particle front face of a lithium-transition-metals multiple oxide the coat which consists of a sulfide, a specific selenide, or a specific telluride as positive active material. So, it is possible to use especially various ingredients which are conventionally proposed as an object for lithium secondary batteries, or are used about other members which constitute a cell, such as nonaqueous electrolyte containing a negative-electrode ingredient and an organic solvent, without a limit.

[0012] For example, as a negative-electrode ingredient, occlusion and the matter which can be emitted, or a metal lithium can be electrochemically used for a lithium ion. a lithium ion -- electrochemical -- as occlusion and the matter which can be emitted -- carbon materials, such as a graphite, corks, and an organic substance baking object, and LiNb 2O5 etc. -- a metallic oxide and a lithium alloy (a lithium-aluminium alloy, a lithium-lead alloy, lithium-tin alloy) are illustrated.

[0013] As an organic solvent of nonaqueous electrolyte, moreover, ethylene carbonate, vinylene carbonate, A high dielectric constant solvent, and these and diethyl carbonate, such as propylene carbonate, A mixed solvent with low-boiling point solvents, such as dimethyl carbonate, 1, 2-dimethoxyethane, 1, 2-diethoxy ethane, and ethoxy methoxyethane, as this solute LiPF<sub>6</sub>, LiClO<sub>4</sub>, LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, LiN (CF<sub>3</sub> SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, LiBF<sub>4</sub>, and LiAsF<sub>6</sub> It is illustrated, respectively. In addition, a gel solid electrolyte (false solid electrolyte) is also contained in the nonaqueous electrolyte containing the organic solvent in this invention.

[0014]

[Function] Since the coat which consists of a specific chalcogen ghost is formed in the particle front face of the lithium-transition-metals multiple oxide as positive active material and the surface activity is reduced, disassembly of the organic solvent (the organic solvent in nonaqueous electrolyte or organic solvent in a gel solid electrolyte) by the side of the positive electrode at the time of a charge-and-discharge cycle stops being able to happen easily.

[0015]

[Example] It is possible to change this invention suitably in the range which is not limited to the following example at all and does not change the summary, and to carry out hereafter, although this invention is further explained to a detail based on an example.

[0016] (Example 1) The lithium secondary battery (this invention cell) of a flat mold was assembled.

[0017] [Positive electrode] Li<sub>2</sub> CO<sub>3</sub> MnO<sub>2</sub> It mixed with the mortar by the mole ratio 1:4, and heat-treated by 750-degreeC under the dry air ambient atmosphere for 20 hours, an Ishikawa style stone mill mortar ground, and LiMn 2O<sub>4</sub> (positive active material) was obtained.

[0018] Subsequently, this LiMn<sub>2</sub> O<sub>4</sub> 100-mol section and the TiSe<sub>2</sub> ten-mol section are mixed, and it heat-treats by 650-degreeC for 10 hours, and is LiMn 2O<sub>4</sub>. It is TiSe<sub>2</sub> to a particle front face. The coat was formed and positive active material was produced. LiMn 2O<sub>4</sub> It is X-ray photoelectron spectroscopy (X-ray Photoelectron Spectroscopy) that the coat was formed in the particle front face. It checked (it checked by the approach with the same said of the following coats.).

[0019] this positive active material, the acetylene black as an electric conduction agent, and the polyvinylidene fluoride as a binder -- the weight ratio 90:6:4 -- mixing -- a positive electrode -- a mixture -- preparing -- this positive electrode -- a mixture -- 2 t/cm<sup>2</sup> After carrying out pressurization molding with molding pressure at discoid with a diameter of 20mm, it heat-treated by 250-degreeC for 2

hours, and the positive electrode was produced.

[0020] [Negative electrode] The metal lithium rolled plate which has predetermined thickness was pierced to discoid with a diameter of 20mm, and the negative electrode was produced.

[0021] [Nonaqueous electrolyte] Lithium perchlorate was melted at a rate of 1M (a mol/liter) to the mixed solvent of the volume ratio 1:1 of propylene carbonate and 1 and 2-dimethoxyethane, and nonaqueous electrolyte was prepared to it.

[0022] [Assembly of a cell] this invention cell BA 1 of a flat mold was assembled using the above positive electrode, negative electrode, and nonaqueous electrolyte (cell dimension : 3.0mm in the diameter of 24.0mm, thickness). In addition, as a separator, the fine porosity film made from polypropylene was used, and previous nonaqueous electrolyte was infiltrated into this.

[0023] Drawing 1 is the sectional view showing the produced this invention cell BA 1 typically, and this invention cell BA 1 of illustration consists of the separator 3 which estranges mutually a positive electrode 1, a negative electrode 2, and these two electrodes 1 and 2, the positive-electrode can 4, the negative-electrode can 5, the positive-electrode charge collector 6, a negative-electrode charge collector 7, insulating packing 8 made from polypropylene, etc.

[0024] The positive electrode 1 and the negative electrode 2 are contained in the cell case where counter through the separator 3 which sank in and the forward negative-electrode cans 4 and 5 form nonaqueous electrolyte. Through the positive-electrode charge collector 6, with the positive-electrode can 4, a negative electrode 2 can be connected to the negative-electrode can 5 through the negative-electrode charge collector 7, and a positive electrode 1 can take out now the chemical energy produced inside the cell to the exterior as electrical energy again from the both-ends child of the positive-electrode can 4 and the negative-electrode can 5.

[0025] (Example 2) LiMn 2O<sub>4</sub> The mol section and the TiTe<sub>2</sub> ten-mol section are mixed, and it heat-treats by 650-degreeC for 10 hours, and is LiMn 2O<sub>4</sub>. It is TiTe<sub>2</sub> to a particle front face. The coat was formed and positive active material was produced. this invention cell BA 2 was assembled like the example 1 except having used this positive active material.

[0026] (Example 3) The LiMn<sub>2</sub> O<sub>4</sub> 100-mol section and the TiS<sub>2</sub> ten-mol section are mixed, and it heat-treats by 650-degreeC for 10 hours, and is LiMn 2O<sub>4</sub>. It is TiS<sub>2</sub> to a particle front face. The coat was formed and positive active material was produced. this invention cell BA 3 was assembled like the example 1 except having used this positive active material.

[0027] (Example 4) The LiMn<sub>2</sub> O<sub>4</sub> 100-mol section and the MoS<sub>2</sub> ten-mol section are mixed, and it heat-treats by 650-degreeC for 10 hours, and is LiMn 2O<sub>4</sub>. It is MoS<sub>2</sub> to a particle front face. The coat was formed and positive active material was produced. this invention cell BA 4 was assembled like the example 1 except having used this positive active material.

[0028] (Example 5) the LiMn<sub>2</sub> O<sub>4</sub> 100-mol section, the MoS<sub>2</sub> five-mol section, and the TiS<sub>2</sub> five-mol section -- mixing -- 650-degreeC -- 10 hours -- heat-treating -- LiMn 2O<sub>4</sub> a particle front face -- MoS<sub>2</sub> TiS<sub>2</sub> from -- the becoming coat was formed and positive active material was produced. this invention cell BA 5 was assembled like the example 1 except having used this positive active material.

[0029] (Example 6) LiOH and nickel<sub>2</sub> (OH) Co<sub>2</sub> (OH) It mixed with the mortar by the mole ratio 2:1:1, and heat-treated by 750-degreeC under the dry air ambient atmosphere for 20 hours, an Ishikawa style stone mill mortar ground, and LiNi<sub>0.5</sub> Co 0.5O<sub>2</sub> (positive active material) was obtained.

[0030] Subsequently, this LiNi<sub>0.5</sub> Co<sub>0.5</sub> O<sub>2</sub> 100-mol section and the TiSe<sub>2</sub> ten-mol section are mixed, and it heat-treats by 650-degreeC for 10 hours, and is LiNi<sub>0.5</sub> Co 0.5O<sub>2</sub>. It is TiSe<sub>2</sub> to a particle front face. The coat was formed and positive active material was produced. this invention cell BA 6 was assembled like the example 1 except having used this positive active material.

[0031] (Example 7) The LiNi<sub>0.5</sub> Co<sub>0.5</sub> O<sub>2</sub> 100-mol section and the TiTe<sub>2</sub> ten-mol section are mixed, and it heat-treats by 650-degreeC for 10 hours, and is LiNi<sub>0.5</sub> Co 0.5O<sub>2</sub>. It is TiTe<sub>2</sub> to a particle front face. The coat was formed and positive active material was produced. this invention cell BA 7 was assembled like the example 1 except having used this positive active material.

[0032] (Example 8) The LiNi<sub>0.5</sub> Co<sub>0.5</sub> O<sub>2</sub> 100-mol section and the TiS<sub>2</sub> ten-mol section are mixed, and it heat-treats by 650-degreeC for 10 hours, and is LiNi<sub>0.5</sub> Co 0.5O<sub>2</sub>. The coat of TiS<sub>2</sub> was formed in the

particle front face, and positive active material was produced. this invention cell BA 8 was assembled like the example 1 except having used this positive active material.

[0033] (Example 9) The  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$  100-mol section and the  $\text{MoS}_2$  ten-mol section are mixed, and it heat-treats by 650-degreeC for 10 hours, and is  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ . It is  $\text{TiSe}_2$  to a particle front face. The coat was formed and positive active material was produced. this invention cell BA 9 was assembled like the example 1 except having used this positive active material.

[0034] (Example 10) the  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$  100-mol section, the  $\text{TiS}_2$  five-mol section, and the  $\text{MoS}_2$  five-mol section -- mixing -- 650-degreeC -- 10 hours -- heat-treating --  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$  a particle front face --  $\text{TiSe}_2$   $\text{MoS}_2$  from -- the becoming coat was formed and positive active material was produced. this invention cell BA 10 was assembled like the example 1 except having used this positive active material.

[0035] (Example 1 of a comparison) It is  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  as positive active material. The comparison cell BC 1 was assembled like the example 1 except having used.

[0036] (Example 2 of a comparison) It is  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$  as positive active material. The comparison cell BC 2 was assembled like the example 1 except having used.

[0037] [Charge-and-discharge cycle trial] about this invention cells BA1-BA10 and the comparison cell 1 and BC 2 Charging current consistency 1 mA/cm<sup>2</sup> Discharge current consistency 3 mA/cm<sup>2</sup> after charging to 4.3V The charge-and-discharge cycle trial which makes 1 cycle the process which discharges to 2.5V is performed. It asked for the rate of capacity degradation of the discharge capacity of the 150 cycle eye to the discharge capacity of 1 cycle eye [rate (%) of capacity degradation = {(discharge capacity of discharge capacity-150 cycle eye of 1 cycle eye) discharge capacity of /1 cycle eye} x100]. A result is shown in Table 1.

[0038]

[Table 1]

電池	正極活物質	被膜	容量劣化率 (%)
BA 1	$\text{LiMn}_2\text{O}_4$	$\text{TiSe}_2$	2 2
BA 2	$\text{LiMn}_2\text{O}_4$	$\text{TiTe}_2$	2 1
BA 3	$\text{LiMn}_2\text{O}_4$	$\text{TiS}_2$	1 5
BA 4	$\text{LiMn}_2\text{O}_4$	$\text{MoS}_2$	1 3
BA 5	$\text{LiMn}_2\text{O}_4$	$\text{TiS}_2, \text{MoS}_2$	1 4
BA 6	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$	$\text{TiSe}_2$	2 0
BA 7	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$	$\text{TiTe}_2$	1 9
BA 8	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$	$\text{TiS}_2$	5
BA 9	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$	$\text{MoS}_2$	3
BA 10	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$	$\text{TiS}_2, \text{MoS}_2$	4
BC 1	$\text{LiMn}_2\text{O}_4$	なし	3 0
BC 2	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$	なし	3 0

[0039] A particle front face understands that the rate of capacity degradation is small from Table 1 compared with the comparison cells BC1 and BC2 using the lithium-transition-metals multiple oxide which does not have a coat as positive active material for this invention cells BA1-BA10 using the lithium-transition-metals multiple oxide which has a specific coat on a particle front face as positive active material. Moreover, when a coat formation ingredient is the same, it is  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$  as a lithium-transition-metals multiple oxide. Since especially the rate of capacity degradation of the used cell is small, it turns out that especially a Li-nickel-Co system multiple oxide is desirable.

[0040] (Example 11) The  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$  100-mol section and the  $\text{TiS}_2$  0.05-mol section are mixed, and it heat-treats by 650-degreeC for 10 hours, and is  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ . It is  $\text{TiS}_2$  to a particle front face. The coat was formed and positive active material was produced. this invention cell BA 11 was assembled like the example 1 except having used this positive active material.

[0041] (Example 12) The  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$  100-mol section and the  $\text{TiS}_2$  0.1-mol section are mixed, and it heat-treats by 650-degreeC for 10 hours, and is  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ . It is  $\text{TiS}_2$  to a particle front face. The coat was formed and positive active material was produced. this invention cell BA 12 was

assembled like the example 1 except having used this positive active material.

[0042] (Example 13) The  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$  100-mol section and the  $\text{TiS}_2$  two-mol section are mixed, and it heat-treats by 650-degreeC for 10 hours, and is  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ . It is  $\text{TiS}_2$  to a particle front face. The coat was formed and positive active material was produced. this invention cell BA 13 was assembled like the example 1 except having used this positive active material.

[0043] (Example 14) The  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$  100-mol section and the  $\text{TiS}_2$  20-mol section are mixed, and it heat-treats by 650-degreeC for 10 hours, and is  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ . The coat of  $\text{TiS}_2$  was formed in the particle front face, and positive active material was produced. this invention cell BA 14 was assembled like the example 1 except having used this positive active material.

[0044] (Example 15) The  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$  100-mol section and the  $\text{TiS}_2$  22-mol section are mixed, and it heat-treats by 650-degreeC for 10 hours, and is  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ . The coat of  $\text{TiS}_2$  was formed in the particle front face, and positive active material was produced. this invention cell BA 15 was assembled like the example 1 except having used this positive active material.

[0045] (Example 16) The  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  100-mol section and the  $\text{MoS}_2$  0.05-mol section are mixed, and it heat-treats by 650-degreeC for 10 hours, and is  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . It is  $\text{MoS}_2$  to a particle front face. The coat was formed and positive active material was produced. this invention cell BA 16 was assembled like the example 1 except having used this positive active material.

[0046] (Example 17) The  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  100-mol section and the  $\text{MoS}_2$  0.1-mol section are mixed, and it heat-treats by 650-degreeC for 10 hours, and is  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . It is  $\text{MoS}_2$  to a particle front face. The coat was formed and positive active material was produced. this invention cell BA 17 was assembled like the example 1 except having used this positive active material.

[0047] (Example 18) The  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  100-mol section and the  $\text{MoS}_2$  two-mol section are mixed, and it heat-treats by 650-degreeC for 10 hours, and is  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . It is  $\text{MoS}_2$  to a particle front face. The coat was formed and positive active material was produced. this invention cell BA 18 was assembled like the example 1 except having used this positive active material.

[0048] (Example 19) The  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  100-mol section and the  $\text{MoS}_2$  20-mol section are mixed, and it heat-treats by 650-degreeC for 10 hours, and is  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . It is  $\text{MoS}_2$  to a particle front face. The coat was formed and positive active material was produced. this invention cell BA 19 was assembled like the example 1 except having used this positive active material.

[0049] (Example 20) The  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  100-mol section and the  $\text{MoS}_2$  22-mol section are mixed, and it heat-treats by 650-degreeC for 10 hours, and is  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . It is  $\text{MoS}_2$  to a particle front face. The coat was formed and positive active material was produced. this invention cell BA 20 was assembled like the example 1 except having used this positive active material.

[0050] [Charge-and-discharge cycle trial] The charge-and-discharge cycle trial of the conditions same about this invention cells BA11-BA20 as the point was performed, and it asked for the rate of capacity degradation of each cell. A result is shown in Table 2.

[0051]

[Table 2]

電池	正極活物質	被膜	被覆量 ( $\mu\text{m}$ %)	容量劣化率 (%)
BA 1 1	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$	$\text{TiS}_2$	0.05	2 5
BA 1 2	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$	$\text{TiS}_2$	0.1	5
BA 1 3	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$	$\text{TiS}_2$	2	3
BA 1 4	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$	$\text{TiS}_2$	20	5
BA 1 5	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$	$\text{TiS}_2$	22	2 5
BA 1 6	$\text{LiMn}_2\text{O}_4$	$\text{MoS}_2$	0.05	2 8
BA 1 7	$\text{LiMn}_2\text{O}_4$	$\text{MoS}_2$	0.1	1 5
BA 1 8	$\text{LiMn}_2\text{O}_4$	$\text{MoS}_2$	2	1 4
BA 1 9	$\text{LiMn}_2\text{O}_4$	$\text{MoS}_2$	20	1 5
BA 2 0	$\text{LiMn}_2\text{O}_4$	$\text{MoS}_2$	22	2 8

[0052] As shown in Table 2, the rate of capacity degradation of [ BA12-BA14 ] this invention cells BA11-BA15 is as small as especially 5% or less, and the rate of capacity degradation of [ BA17-BA19 ] this invention cells BA16-BA20 is as small as especially 15% or less. This shows that the 0.1-20-mol range of % is [ of the sulfide to a lithium-transition-metals multiple oxide, a selenide, or a telluride ] comparatively (average coverage) desirable.

[0053] (Examples 21-46) The various ten mol sections of sulfides shown in the LiNi<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> 100-mol section and Table 3 are mixed, and it heat-treats by 650-degreeC for 10 hours, and is LiNi<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>. The coat which consists of each of those sulfides was formed in the particle front face, and positive active material was produced. this invention cells 21-BA 46 were assembled like the example 1 except having used each of such positive active material.

[0054] [Charge-and-discharge cycle trial] The charge-and-discharge cycle trial of the conditions same about this invention cells BA21-BA46 as the point was performed, and it asked for the rate of capacity degradation of each cell. A result is shown in Table 3. In addition, all over Table 3, the rate of capacity degradation of this invention cells BA8 and BA9 is also posted and shown from Table 1.

[0055]

[Table 3]

電池	被膜	容量劣化率 (%)
BA 2 1	B <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	2 0
BA 2 2	Na <sub>2</sub> S	2 1
BA 2 3	MgS	2 0
BA 2 4	Al <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	2 0
BA 2 5	SiS <sub>2</sub>	1 9
BA 2 6	K <sub>2</sub> S	1 8
BA 2 7	CaS	1 9
BA 2 8	Sc <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	2 1
BA 8	TiS <sub>2</sub>	5
BA 2 9	V <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	1 9
BA 3 0	Cr <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	2 0
BA 3 1	MnS	1 8
BA 3 2	Fe <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	1 8
BA 3 3	CoS	2 1
BA 3 4	NiS	2 0
BA 3 5	Cu <sub>2</sub> S	2 0
BA 3 6	ZnS	2 1
BA 3 7	Ga <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	1 9
BA 3 8	GeS <sub>2</sub>	1 9
BA 3 9	ZrS <sub>2</sub>	2 0
BA 4 0	NbS <sub>2</sub>	2 0
BA 4 1	RuS <sub>2</sub>	1 8
BA 4 2	Ag <sub>2</sub> S	2 1
BA 4 3	TaS <sub>2</sub>	1 8
BA 4 4	Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	1 8
BA 4 5	In <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	2 0
BA 9	MoS <sub>2</sub>	3
BA 4 6	WS <sub>2</sub>	1 9

[0056] As shown in Table 3, the rate of capacity degradation of BA8 and BA9 is as small as especially 5% or less also among this invention cells. As a coat formation ingredient since the rate of capacity degradation of this invention cell BA 10 is as small as 4% as shown in this and Table 1, they are TiS<sub>2</sub> and MoS<sub>2</sub>. Or it turns out that especially such mixture is desirable.

[0057]

[Effect of the Invention] Since the lithium-transition-metals multiple oxide which has the coat which consists of a specific chalcogen ghost on a particle front face is used as positive active material, disassembly of an organic solvent cannot take place easily due to a positive-electrode side at the time of a charge-and-discharge cycle. For this reason, this invention cell is excellent in a charge-and-discharge cycle property.

---

[Translation done.]